

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

利用 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒催化含酚廢水濕式氧化反應

Wet Air Oxidation of Phenolic Wastewater Catalyzed by supported $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ Catalyst

計畫編號：CNEV-92-16

執行期限：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

主持人：林秀雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 教授

協同主持人：陳煜斌 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 講師

一、中文摘要(關鍵詞：添加鐵擔體氧化鈾、觸媒催化濕式氧化反應、含酚廢水、化學需氧量、去除率) 仍有助益。

含酚廢水排放量日益增加，且在甚低濃度即有臭味及生物毒性，所以是污染防治之重要課題。處理含酚廢水，因其具生物毒性，傳統之活性污泥法並不適合，而回收再利用亦因濃度太低而不可行，所以處理上仍以理化方法為主；在理化程序中，觸媒催化之濕式氧化反應 (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)，文獻報導確實可行。我們在之前研究中已證明高熱衝擊之氧化鈾 (CeO_2) 及擔體氧化鈾觸媒確實能有效的在較溫和的環境下催化含酚廢水之 CWAO 反應。本研究在擔體氧化鈾觸媒中添加鐵為助催化劑，探討其對於含酚廢水濕式氧化反應催化效能的影響。研究結果顯示，鐵並不是一種有效的助催化劑，隨著鐵的含量比例增加，酚及化學需氧量之去除率均隨之減少。不過，加入鐵後，達到相同處理成效所需鈾之最適含量，由原來之 20wt.% 降至 15wt.%，所以利用鐵做為助催化劑，可以減少鈾之用量，經濟上

二、英文摘要：(Keywords: Supported $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ Catalyst, CWAO, Phenolic wastewater, COD, Rate of removal)

Discharge of phenolic wastewater increases continuously. Noticeably, phenolic wastewater is highly hazardous to aquatic life, and confers a particular disagreeable taste and odor to water even at a very low concentration. It is therefore essential to treat phenol-contaminated water before it is discharged. The technique of catalytic wet air oxidation (CWAO) is now economically and technologically viable and its efficacy has already been well-demonstrated. Using a supported CeO_2 catalyst prepared from $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and calcined under high thermal impact, the excellent performance of catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol was verified in our previous study. In this work, supported $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ catalyst

was used to carry out the CWAO of phenol. It was found that both rates of phenol removal and COD removal decrease with increasing Fe content. On the other hand, addition of Fe reduces the optimal amount of Ce for the best performance. It is therefore beneficial from the point of cost saving, because Ce is more expensive than Fe.

三、前言

酚在許多工業普遍被用來作為原料，含酚廢水之產生源因而頗為廣泛。含酚廢水對人體健康有很大危害，對於水中生物亦具相當高之毒性，而且即使濃度低於 0.001ppm，亦會產生難以忍受的味道[1]。因此，含酚廢水在其排放前，一定要經過特別的處置。酚類廢水一般仍以理化處理為主，特別是高級氧化程序(Advanced Oxidation Process, AOP)。在 AOP 中，濕式空氣氧化法文獻上已經證實確實可行[2-6]。在我們以往的研究中[7-9]已証實，CeO₂ 與擔體 CeO₂ 觸媒對於含酚廢水有很好的催化活性，本研究中進一步評估添加鐵作為助催化劑時，對於擔體鈰觸媒催化含酚廢水 CWAO 反應效能之影響。

四、研究方法

1. CWAO 反應操作

實驗設備如下圖一所示。觸媒濕式氧化反應是在高壓反應器中進行，由 Parr Model 4842 Temperature Controllers 控制溫度。高壓反應器材質為 Type 316 Stainless Steel，實驗依控制條件加入不同濃度自行配製之含酚溶液，與添加適量擔體鈰觸媒。升溫至 60°C 時通入氮氣去除溶液中之溶氧，當

溫度到達設定溫度時通入氧氣至預設壓力，定義此時為起始時間 (t=0)，再定時取樣分析。分析項目包括利用環保署公告之酚類比色法[10]與分光光度計 (SHTMADZU UV-1201 UV/VIS spectrophotometer) 分析樣品中酚之殘存量；利用 pH 分析儀 (SUNTEX pH/mV/TEMP. METER SP-701) 測定 pH 值之變化等。

2. 擔體氧化鐵-氧化鈰觸媒之製備

觸媒之鐵源為氯化鐵，鈰鹽為氯化鈰，擔體為 γ -Al₂O₃，合成方法則為初濕含浸法 (Incipient wetness impregnation method)。首先將擔體置於 110°C 烘箱內乾燥 24 小時，去除其中之雜質與水份。依適當比例精秤鐵鹽及鈰鹽，再金屬鹽類溶解於適量去離子水中，水容積之計算需考慮擔體的孔洞體積以及擔體顆粒間之空隙體積。之後再將過量之金屬鹽類水溶液平均噴灑於擔體上，使原先乾燥之擔體達到完全潤濕，含浸後置於 110°C 烘箱內乾燥 24 小時，經研磨使粒徑在 140~220mesh 再將溶液倒入擔體中，靜置烘乾後即為觸媒前驅物。煅燒前將觸媒前驅物集中堆積，由室溫加熱至 200°C，持溫 1 小時，將其取出高溫爐，研磨至細粉狀，並冷卻至室溫，再集中堆積置入 200°C 之高溫爐中，造成高熱衝擊效應，繼續加熱至 300°C，並持溫 1 小時，再升溫至 350°C，持溫 2 小時之後，自然冷卻至室溫。最後研磨過篩後置於乾燥皿中儲存。

3. 含浸金屬重量百分比計算方法

$$\frac{\text{Me}}{\text{MeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \times X = Y ; \frac{Y}{Y + W} = \text{Nwt}\%$$

Me：所添加之金屬
X：所欲含浸之金屬鹽類重量
Y：所添加金屬重
W：所欲含浸之擔體重量
N：欲含浸之重量百分比

成果

本計劃共完成下列成果：

- (一)熟悉含助催化劑擔體鈰觸媒之合成方法。
- (二)了解鐵作為助催化劑對於擔體鈰觸媒催化含酚廢水效能的影響。
- (三)了解添加鐵對於最適鈰含量之影響。

五、結論與討論

圖二結果顯示，隨著鐵含量增加，含酚廢水之轉化率隨之降低。當鐵含量降至時，180°C、1.5MPa 氧氣壓力下，2 小時酚之轉化率即可達到將近 100%。由上述結果可知，鐵並非有效之助催化劑，另外，鈰鹽含量超過某一限值後，催化活性及趨於定值；不過此一結論仍須較多實驗結果進一步驗證。

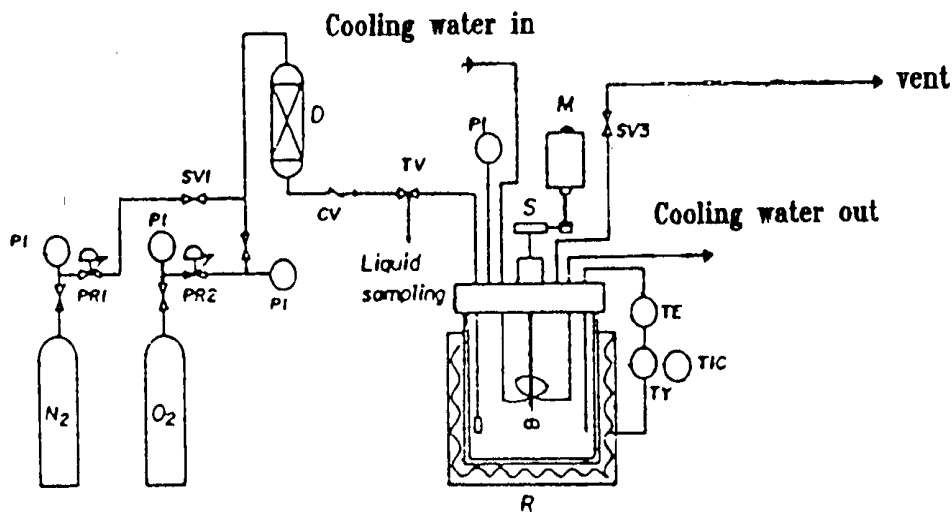
圖三至圖七探討不同鐵含量觸媒對含酚廢水 COD 去除率之影響。由圖中結果可看出，COD 去除率與鐵含量之關係，和圖二中酚轉化率之趨勢相似，亦即 15wt% 及 20wt% 時有較佳之 COD 去除效果，高鐵含量時則效果並不理想。在和圖二相同操作條件下，2 小時 COD 去除率最高可達將近 85%，不過 2 小時後，可能因為觸媒積碳或是產生一些不易分解的有機酸(如醋酸)，COD 去除率不再增加。所以，操作時間僅需 2 小時即可。另外，雖然添

加鐵鹽無法提升催化效能，但或許是鈰鹽分散度因為鐵的添加而變得較好，所以最適鈰含量由 20wt% 降為 15wt%。由於鈰鹽相較鐵鹽昂貴許多，所以從經濟上考量，添加鐵金屬仍有其正面之意義。

六、參考文獻：

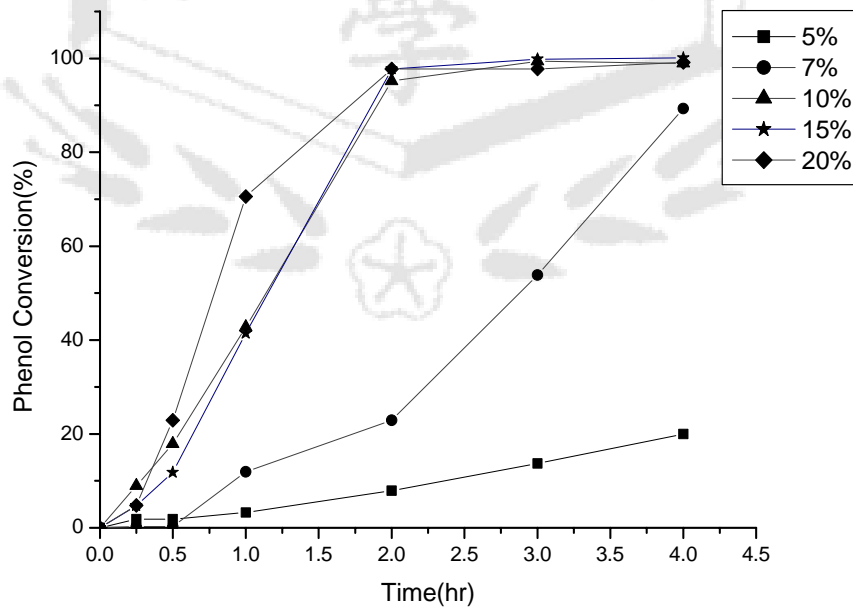
1. Kulkarni U. S. and Dixit S. G. (1991) *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1916.
2. Mantzavinos D., Livingston A. G., Hellenbrand R. and Metcalfe I. S. (1996) *Chem. Eng. Sci.*, **51(18)**, 4219.
3. Skaates J. M., Briggs B. A., Lampater R. A. and Bailod C. R. (1981) *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 517.
4. Dietrich M. J., Randall T. L. and Canney P. J. (1985) *Environ. Prog.*, **4(3)**, 171.
5. Levec J., *Appl. Catal.*, (1990) **63**, L1.
6. Randall T. L. and Knopp P. V. (1980) *J. WPCF*, **52(8)**, 2117.
7. Lin S. S., Chen C. L., Chang D. J. and Chen C. C. *Water Res.*, **36(12)**, 3009 (2002).
8. Lin S. S., Chang D. J., Wang C. H. and Chen C. C. *Water Res.*, **37**, 793 (2003).
9. Chen I. P., Lin S. S., Wang C. H., Chang L., Chang J. S., *Appl. Catal. B: Environmental*, accepted (2003).
10. 水中總酚檢測方法—分光光度計法 -NIEA W521.50A

七、圖表：



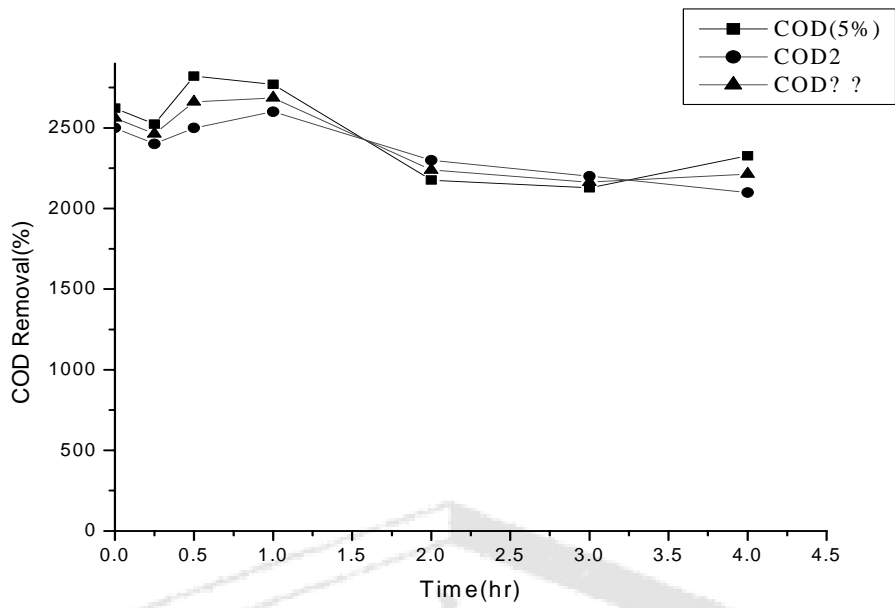
(PI)壓力計；(PR)壓力閥；(D)乾燥器；(R) 反應器；(M)變速馬達；(TV)三向閥；
 (SV)止流閥；(S) 攪拌器；(TIC)溫控器；(TE) 熱電偶；(TY) 加熱器。

圖一：濕式氧化反應實驗裝置圖



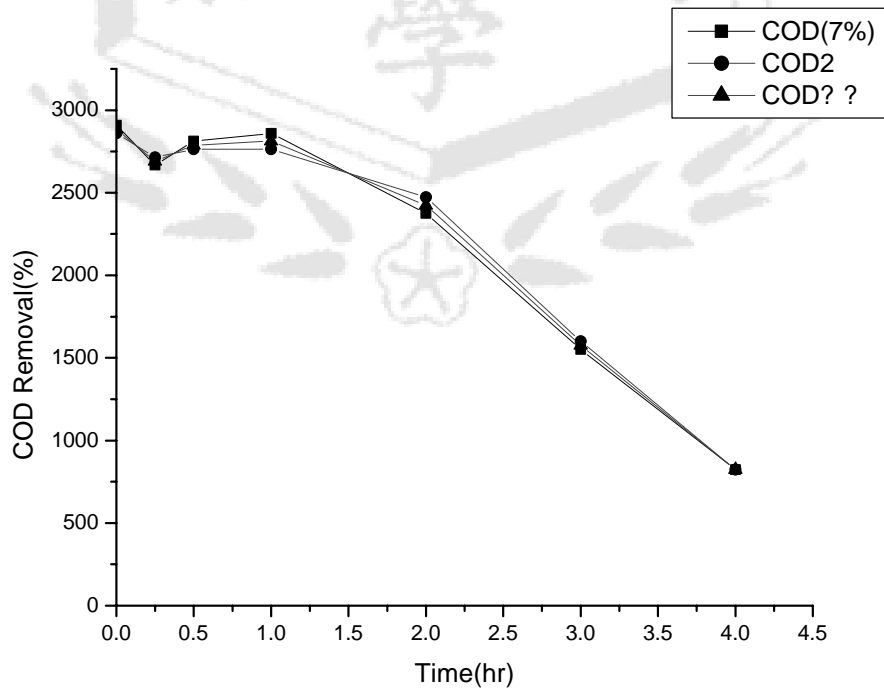
圖二：不同銻含量對酚轉化率影響(銻加鐵之重量百分率為20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L



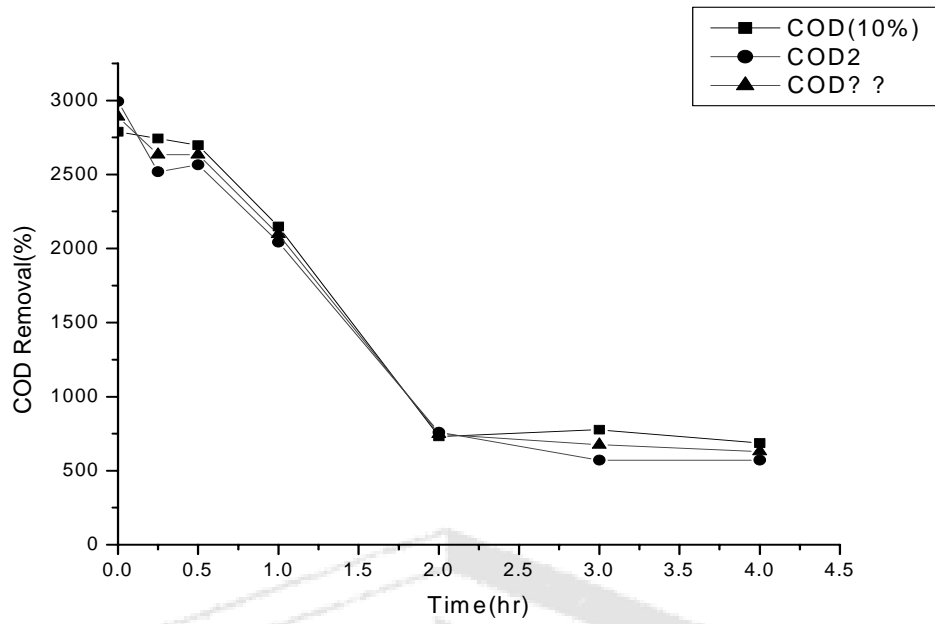
圖三：鈰含量5wt%時COD隨時間變化關係(鈰加鐵之重量百分率為20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L



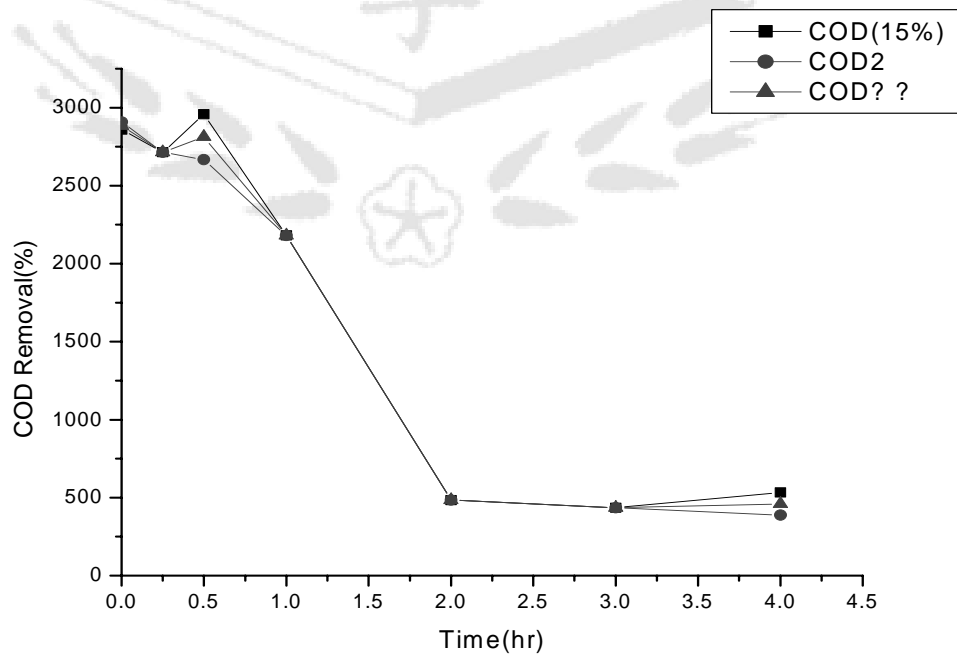
圖四：鈰含量 7wt%時 COD 隨時間變化關係(鈰加鐵之重量百分率為 20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L



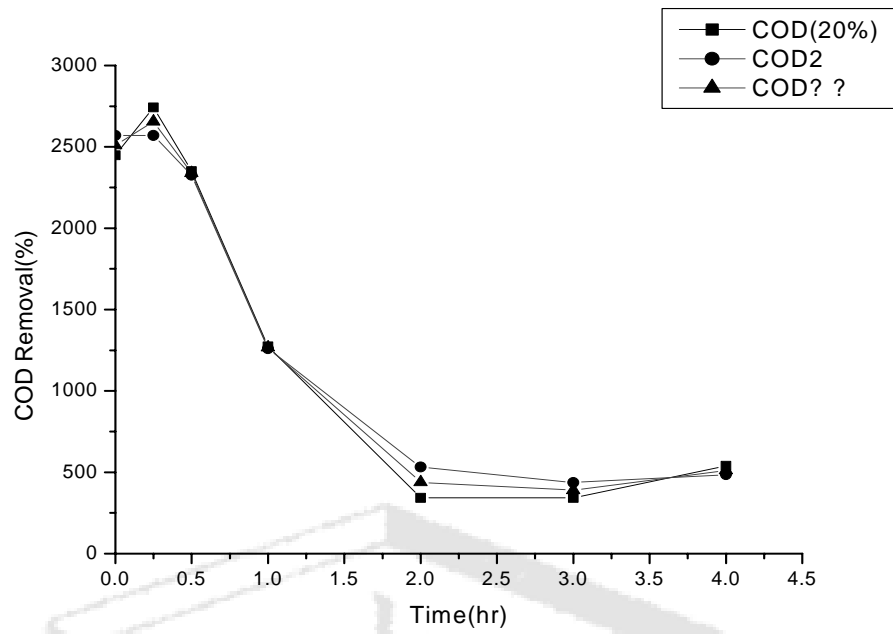
圖五：鈰含量 10wt%時 COD 隨時間變化關係(鈰加鐵之重量百分率為 20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L



圖六：鈰含量 15wt%時 COD 隨時間變化關係(鈰加鐵之重量百分率為 20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L



圖七：鈰含量 20wt%時 COD 隨時間變化關係(鈰加鐵之重量百分率為 20wt.%)

Reaction temp.: 180 ; P_{O_2} : 1.5 MPa ; Catal. Loading: 1.5 g/L